

Solder resist composition

Patent Number: ☐ US5055378

Publication
date:

1991-10-08

Inventor(s):

MIYAMURA MASATAKA (JP); WADA YUSUKE (JP);
NAKAIZUMI YUJI (JP); TAKEDA KAZUHIRO (JP);
NAKAGAWA TOSHIHARU (JP)

Applicant(s):

TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO (JP)

Requested

Patent:

☐ JP2000068

Application

Number:

US19880269682 19881110

Priority Number

(s):

JP19880139953 19880607; JP19870288103 19871113

IPC

Classification:

C08F2/46; C08J3/28; G03C1/725; G03C1/73

EC

Classification:

C08F299/02B, C08F299/02C, C08G59/14K2D2B,
C08L63/10, G03F7/038S, H05K3/28G2

Equivalents:

☐ DE3838562, KR9101746

Abstract

A solder resist composition contains a specified partially acrylated and/or methacrylated bisphenol A novolak epoxy resin component, and a specified partially acrylated and/or methacrylated cresol novolak and/or phenol novolak epoxy resin component. The composition further contain a photopolymerization initiator, a thermosetting agent, an inorganic filler, and an organic solvent. The composition may further include a silane or titanate coupling agent.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A) 平2-68

⑬ Int.Cl.⁵G 03 F 7/027
C 08 F 299/00
C 08 G 59/00

識別記号

5 1 5
MRV
NLE

庁内整理番号

7267-2H
7445-4J
8416-4J※

⑭ 公開 平成2年(1990)1月5日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全12頁)

⑮ 発明の名称 ソルダレジスト組成物

⑯ 特 願 昭63-139953

⑰ 出 願 昭63(1988)6月7日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)11月13日 ⑲ 日本(J P) ⑳ 特願 昭62-288103

㉑ 発 明 者 中 川 敏 治 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

㉒ 発 明 者 中 泉 裕 司 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

㉓ 発 明 者 武 田 一 広 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

㉔ 出 願 人 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

㉕ 代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

ソルダレジスト組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (a) ビスフェノール A・ノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ基 1 当量に対して 0.1 ~ 0.9 当量のアクリル酸及び/又はメタクリル酸が付加された部分アクリル化及び/又はメタクリル化エポキシ樹脂、

(b) クレゾールノボラック型エポキシ樹脂及び/又はフェノールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ基 1 当量に対して 0.1 ~ 0.9 当量のアクリル酸及び/又はメタクリル酸が付加された部分アクリル化及び/又はメタクリル化エポキシ樹脂、

(c) 光重合開始剤、

(d) 熱硬化剤、

(e) 無機質充填剤及び

(f) 有機溶剤

からなることを特徴とするソルダレジスト組成物。

(2) (d) 成分としての熱硬化剤は少なくともグアニジン系化合物又はジアミノトリアジン骨格をもつイミダゾール化合物を含有するものであることを特徴とする請求項 1 記載のソルダレジスト組成物。

(3) (a) ビスフェノール A・ノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ基 1 当量に対して 0.1 ~ 0.9 当量のアクリル酸及び/又はメタクリル酸が付加された部分アクリル化及び/又はメタクリル化エポキシ樹脂、

(b) クレゾールノボラック型エポキシ樹脂及び/又はフェノールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ基 1 当量に対して 0.1 ~ 0.9 当量のアクリル酸及び/又はメタクリル酸が付加された部分アクリル化及び/又はメタクリル化エポキシ樹脂、

(c) 光重合開始剤、

(d) 熱硬化剤、

(e) 無機質充填剤、

(g) シランカップリング材^新又はチタネート系カップリング材^新及び

(f) 有機溶剤

からなることを特徴とするソルダーレジスト組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は、印刷配線基板に用いられるソルダーレジスト組成物に関する。

(従来の技術)

印刷配線基板の製造においては、回路の保護及び印刷配線基板に電気部品をはんだ付けする際に目的部位以外へのはんだ付着を防止する観点から、該基板上にソルダーレジストによる画像状の保護膜を形成している。

ところで、近年、印刷配線基板の回路の高密度化に伴って、従来のスクリーン印刷法により画像(パターン)形成するソルダーレジストに代って、より解像度の優れた写真蝕刻法により寸法精度が高く、高密度で微細な画像形成が可能な光硬化性アクリレート系又はメタクリレート系のソルダー

させて得た反応生成物は更に溶解度が低下する。このため、上記ソルダーレジストの現像液として用いる溶剤の種類が制限されるという問題があった。即ち、印刷配線基板の製造工程での安全確保の観点から、汎用されている1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン及びテトラクロロエタン等の不燃性現像液に対して溶解し難いことや、溶解性が劣るため現像に要する時間が長くかかり過ぎることなどの問題があった。また、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の不飽和塩基酸との反応生成物もフェノールノボラック樹脂ほどではないが、溶解性が低く、熱硬化性も劣るという問題があった。

(発明が解決しようとする問題)

本発明は、上記従来の問題点を解決するためになされたもので、現像性に優れ、かつ写真蝕刻、硬化後のソルダーレジストパターンの電気特性、ハンダ耐熱性及び耐湿性に優れ、しかも良好な機械的強度を兼ね備えるソルダーレジスト組成物を提供しようとするものである。

レジストが開発されている。このパターン形成方法は、印刷配線基板表面に前記ソルダーレジストを塗布し、該ソルダーレジスト膜にネガマスクを用いてパターン状に光照射を行なって露光部を光硬化させた後、現像液により未露光部を溶解除去してソルダーレジストパターンを形成する方法である。しかしながら、光硬化性アクリレート樹脂はソルダーレジストとして優れた性質を有しているが、電気特性、はんだ耐熱性及び耐湿性等の点で十分に満足するものではなかった。

このような問題点を解消するために、最近、フェノールノボラック型エポキシ樹脂と不飽和塩基酸との反応生成物、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂と不飽和塩基酸との反応生成物、光重合開始剤、アミン系硬化剤及び有機溶剤からなるソルダーレジスト(特開昭60-208377号)が提案されている。しかしながら、ここに用いるフェノールノボラック型エポキシ樹脂はクレゾールノボラック型エポキシ樹脂に比べて有機溶剤に対する溶解度が低く、これに不飽和塩基酸を反応

〔発明の構成〕

(問題点を解決するための手段)

本発明は、(a)ビスフェノールA・ノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.1~0.9当量のアクリル酸及び/又はメタクリル酸が付加された部分アクリル化及び/又はメタクリル化エポキシ樹脂、(b)クレゾールノボラック型エポキシ樹脂及び/又はフェノールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.1~0.9当量のアクリル酸及び/又はメタクリル酸が付加された部分アクリル化及び/又はメタクリル化エポキシ樹脂、(c)光重合開始剤、(d)熱硬化剤、(e)無機質充填剤及び(f)有機溶剤からなることを特徴とするものである。

また、本発明は前記(a)~(f)成分に更に(g)シランカップリング剤又はチタネート系カップリング剤を配合したことを特徴とするものである。

上記(a)成分である部分アクリル化及び/又はメタクリル化エポキシ樹脂は、ビスフェノールA・ノボラック型エポキシ樹脂にアクリル酸もし

くはメタクリル酸又はこれらの混合物を付加反応させることにより得られるものである。上記(b)成分である部分アクリル化及び／又はメタクリル化エポキシ樹脂は、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂及び／又はフェノールノボラック型エポキシ樹脂にアクリル酸もしくはメタクリル酸又はこれらの混合物を付加反応させることにより得られるものである。

上記(a)、(b)成分に用いられるエポキシ樹脂は、ビスフェノールA・ノボラック型、クレゾールノボラック型、フェノールノボラック型に限られ、他の型のエポキシ樹脂、例えばビスフェノールA型、ビスフェノールF型、水添ビスフェノールA型、芳香族カルボン酸のジグリシジルエステル型等のエポキシ樹脂を使用して得られた部分アクリル化及び／又はメタクリル化エポキシ樹脂を配合組成としたソルダーレジストでは硬化膜のはんだ耐熱性が劣るために使用できない。かかる(a)成分及び(b)成分を得るための反応方法は、常法に従って行なうことができ、反応に際しては

(a)成分の場合はビスフェノールA・ノボラック型樹脂のエポキシ基1当量に対してアクリル酸等を0.1～0.9当量、好ましくは0.4～0.8当量を用いて付加反応させ、(b)成分の場合はクレゾールノボラック型エポキシ樹脂及び／又はフェノールノボラック型エポキシ樹脂の1エポキシ当量に対してアクリル酸等を0.1～0.9、好ましくは0.4～0.8当量を用いて付加反応させる。反応に用いるアクリル酸等の当量を0.1未満にすると、得られた各部分アクリル化及び／又はメタクリル化エポキシ樹脂の光硬化性が低下し、現像後のアフターキュアの過程で硬化膜に膜れが生じる。一方、アクリル酸等の当量が0.9を越えると通常用いられている1,1,1-トリクロロエタン95%以上を含む現像液による現像性が極端に低下する。このようにエポキシ樹脂に反応させるアクリル酸等の量は上記範囲に規定されるが、該反応量を適宜変更することによって所望のアクリル化率又はメタクリル化率のエポキシ樹脂を得ることができる。このアクリル化率、メタクリル化率は、現像液の

種類に応じて適宜調整することによって現像性を向上させることが可能となる。

上記(b)成分の上記(a)成分に対する配合割合は、(a)成分100重量部に対して50～150重量部、好ましくは60～100重量部とすることが望ましい。この理由は、(b)成分の配合量が前記範囲を逸脱すると、ソルダーレジストの光硬化性が低下して感度低下を招き、ひいては得られた硬化膜の表面硬度、耐熱性、耐溶剤性が低下する恐れがあるからである。

上記(c)成分である光重合開始剤は、光照射により前記(a)成分及び(b)成分を重合せしめるものであり、この光重合開始剤としては特に制限されない。具体的には、ピアセチル、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、(1-ヒドロキシシクロヘキシル)フェニルケトン、(1-ヒドロキシ-1-メチルエチル)フェニルケトン、p-イソプロピル- α -ヒドロキシイソブチルフェノン等のカルボニル化合物、又はジエチルチ

オキサントン、エチルアンスラキノン等のケトン類とビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、エチル(p-ジメチルアミノ)ベンゾエート、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン等のアミン類との複合系光重合開始剤を挙げることができる。これらは、単独又は2種以上の混合物として使用できる。かかる(c)成分の配合割合は前記(a)成分100重量部に対して1～25重量部、好ましくは3～20重量部にすることが望ましい。この理由は、該(c)成分の配合割合が1重量部未満の場合は、光硬化性が劣り、25重量部を越える場合は、硬化後のソルダーレジストの耐熱性、耐湿性及び電気特性が劣る恐れがある。

上記(d)成分である熱硬化剤は、加熱により前記(a)成分及び(b)成分の部分アクリル化及び／又はメタクリル化エポキシ樹脂中のエポキシ基を架橋させることにより該エポキシ樹脂に優れた耐熱性、電気特性及び耐湿性を付与するものである。この(d)成分としては、ジシアンジアミドと芳香族アミンから合成されるグアニジン系化合物又は

ジアミノトリアジン骨格をもつイミダゾール化合物を用いることができる。前記グアニジン系化合物としては、例えばo-トリルビグアニド、 α -2,5ジメチルフェニルビグアニド、 α , ω -ジフェニルビグアニド、5-ヒドロキシナフチル-1-ビグアニド、p-クロルフェニルビグアニド、 α -ベンジルビグアニド、 α , ω -ジメチルビグアニド、1,3-ジフェニルグアニジン等を挙げることもできる。こうしたグアニジン系化合物は、例えばチバガイギー社からハードナーHT 2833、ハードナーHT 2844の商品名で市販されている。前記ジアミノトリアジン骨格をもつイミダゾール化合物としては、例えば2,4-ジアミノ-6(2'-メチルイミダゾール-1')エチル-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-6(2'-ウンデシルイミダゾール-1')エチル-S-トリアジン等を挙げることもできる。こうしたイミダゾール化合物は、例えば四国化成工業社からキュアソールA 2 I N Eの商品名で市販されている。このようなグアニジン系化合物又はジアミノトリアジン骨格をもつイミダゾール化合物

物は、潜在硬化性があり、高温で速硬化する特性を有する。

前記グアニジン系化合物又はジアミノトリアジン骨格をもつイミダゾール化合物と併用又は単独で使用される別の硬化剤としては、例えばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、ベンジルメチルアミン、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール-トリ(2-エチルヘクソエート)、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、芳香族アミノ共融混合変性硬化剤；ポリアミド樹脂、ジシアンジアミド、三弗化硼素、モノエチルアミン、メタンジアミン、キシレンジアミン、ビスアミノプロピルテトラオキサスピロウンデカン付加物等のアミノ誘導体；エチルメチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体；等を挙げることもできる。これらは、1種又は2種以上の混合物で用いることができる。

上記(d)成分である硬化剤の前記(a)成分に対する配合割合は、該(a)成分100重量部に対して0.5~15重量部、好ましくは1~10重量部とすることが望ましい。この理由は、(d)成分の量を0.5重量部未満にするとソルダーレジストの硬化性が低下し、かといってその量が15重量部を超えると耐熱性、耐薬品性が低下してソルダーレジストの劣化が早まり、しかも製造コストの上昇を招く恐れがあるからである。

上記(e)成分である無機質充填剤は、ソルダーレジストのはんだ耐熱性、密着性及び表面硬度等の諸特性を向上させるために用いられる。かかる無機質充填剤としては、例えばシリカ、タルク、水和アルミナ等を挙げることもできる。こうした(e)成分の前記(a)成分に対する配合割合は、前記(a)成分100重量部に対して10~200重量部、より好ましくは20~100重量部の範囲とすることが望ましい。この理由は、該(e)成分の配合量を10重量部未満にすると、無機質充填剤の配合効果を十分に達成できず、かといってその量が200重量

部を超えると、ソルダーレジストの光硬化性が劣る恐れがある。

上記(f)成分である有機溶剤は、ソルダーレジストの粘度を低下させ、塗布性を良好にするために用いる。かかる有機溶媒としては、例えばトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、などのエーテル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、シクロヘキサノン、シクロヘキサノールなどの脂環式炭化水素、石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤などを挙げることもできる。また、これらの有機溶剤の配合量は特に制限を受けないが、塗布時の作業性を向上させる観点から、前記(a)成分100重量部に対して30~200重量部の範囲とすることが望ましい。

上記(g)成分であるシランカップリング剤又はチタネート系カップリング剤は、水溶性フラックスを使用した場合でも良好な密着性を有するソルダーレジストを得るために用いられる。かかるシランカップリング剤としては、例えばビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-クロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリシ(β-メトキシエトキシ)シラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N, β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。前記チタネート系カップリング剤としては、例えばビス(トリエタノールアミン)ジイソプロピルチタネート、ビス(トリエタノールアミン)ジブチルチタネート、ビス

(トリエタノールアミン)ジメチルチタネート、ジイソプロピルジラウリルチタネート、ジイソプロピルラウリルミリスチルチタネート、ジイソプロピルジステアロイルチタネート、ジイソプロピルステアロイルメタクリロイルチタネート、ジイソプロピルジアクリロイルチタネート、ジイソプロピルジドデシルベンゼンスルフォニルチタネート、ジイソプロピルイソステアロイル-4-アミノベンゾイルチタネート、トリイソプロピルアクリロイルチタネート、トリエチルメタクリロイルチタネート、トリイソプロピルミリスチルチタネート、トリブチメドデシルベンゼンスルフォニルチタネート、トリイソプロピルステアロイルチタネート、トリイソプロピルイソステアロイルチタネート等を挙げることができる。これらのカップリング剤は、2種以上を併用しても勿論よい。また、これらのカップリング剤の中でも特に、メルカプト基、ヒドロキシ基もしくはアミノ基を少なくとも1つ長鎖に導入された化学構造のものが望ましい。こうした(g)成分の前記(a)成100重量部に

対する配合割合は、0.1~4重量%、より好ましくは0.2~2重量部の範囲とすることが望ましい。この理由は、(g)成分の配合量を0.1重量部未満にすると該カップリング剤の配合効果を十分に達成できず、一方その量が4重量部を越えるとソルダーレジストの架橋反応に悪影響を与える恐れがあるからである。

上記ソルダーレジストにあっては、その構成成分として前記(a)~(f)の各成分以外に、必要に応じて難燃性付与剤、染料、顔料、消泡剤、レベリング剤、重合禁止剤等を配合することができる。

また、アクリル基又はメタクリル基による架橋密度を上げる目的で、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド等の過酸化物を配合してもよい。

次に、本発明のソルダーレジスト組成物を用いて印刷配線基板にソルダーレジストパターンを形成する方法を詳細に説明する。

まず、印刷配線基板上に本発明のソルダーレジスト組成物を塗布した後、乾燥し、有機溶媒を揮

散させてソルダーレジスト膜を形成する。つづいて、このソルダーレジスト膜にネガマスクを通して光をパターン状の照射して露光を行なう。この工程において、ソルダーレジスト膜に選択的に照射して光硬化させるための光としては、通常、波長が180~700nm、好ましくは250~400nmのものを使用される。次いで、露光後のソルダーレジスト膜を現像液を用いて現像処理し、未露光部を溶解除去した後、加熱により硬化反応を完全に行なって前記基板上に保護膜として機能するソルダーレジストパターンを形成する。この工程における加熱条件としては、通常、50~220℃、好ましくは100~200℃とすればよい。

(作用)

本発明のソルダーレジスト組成物は、上述した(a)~(f)の成分からなるため、写真蝕刻、硬化後のソルダーレジストパターンの電気特性、はんだ耐熱性及び耐湿性に優れ、しかも良好な機械的強度を兼ね備えるソルダーレジスト組成物を得ることができる。特に、ソルダーレジスト組成物

の構成成分としてアクリル酸及び／又はメタクリル酸が付加された特定のエポキシ樹脂を(a)成分、(b)成分として配合することによって、現像性を著しく向上できる。

また、(d)成分である硬化剤として特に潜在硬化性があり、高温で速硬化する特性を有するグアニジン系化合物又はジアミノトリアジン骨格をもつイミダゾール化合物を少なくとも含有するものを使用することによって、印刷配線基板上にソルダーレジスト膜を被覆し、このソルダーレジスト膜にはんだ付する際に水溶性フラックスを使用しても良好な耐熱性を示すと共に良好な密着強度を保持させることができる。

更に、(g)成分であるシランカップリング剤又はチクネート系カップリング剤を配合することによって、(e)成分である無機充填剤の表面を化学的結合しながら被覆し、かつベースレジジンである(a)、(b)の部分アクリル化及び／又はメタクリル化エポキシ樹脂のエポキシ基、アクリル基、メタクリル基とも化学的に結合するため、ソルダー

溶液中に空気を送り込みながら温度を90℃に維持し、アクリル酸171部(2.381当量)を加えた。その後、前記温度で5時間反応させて(a)成分である50%アクリル化エポキシ樹脂(A-1)を合成した。

合成例2

エポキシ当量210のビスフェノールA・ノボラック型エポキシ樹脂(大日本インキ(株)製商品名;エピクロンN-880)1000部に添加するアクリル酸を274部(3.81当量)とした以外、合成例1と同様にして(a)成分である80%アクリル化エポキシ樹脂(A-2)を合成した。

合成例3

まず、エポキシ当量210のビスフェノールA・ノボラック型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ樹脂製商品名;エピコートE157 H75)1000部及びトルエン200部を100℃に加熱し、溶解させた後、p-メトキシフェノール2部及びトリフェニルホスフィン5部を加えて溶解させた。つづいて、この溶液中に空気を送り込みながら温度を90℃に維持

レジスト組成物中に分散された無機充填剤とベースレジジンの界面が強固に密着される。その結果、印刷後のレベリング性を向上できる。また、電気部品をソルダーレジスト膜が被覆された印刷配線基板にはんだ付する際、水溶性フラックスを用いてもソルダーレジスト膜の剥離等を招くことなく電気部品を印刷配線基板に良好に実装できる。

(発明の実施例)

以下、本発明のソルダーレジスト組成物を構成する(a)成分及び(b)成分等の合成例、並びに実施例、比較例、参照例を詳細に説明する。なお、合成例及び実施例、比較例、参照例中の「部」は全て「重量部」を表わす。

合成例1

まず、エポキシ当量210のビスフェノールA・ノボラック型エポキシ樹脂(大日本インキ(株)製商品名;エピクロンN-880)1000部及びトルエン200部を100℃に加熱し、溶解させた後、p-メトキシフェノール2部及びトリフェニルホスフィン5部を加えて溶解させた。つづいて、この

し、アクリル酸274部(3.81当量)を加えた。その後、前記温度で5時間反応させて(a)成分である80%アクリル化エポキシ樹脂(A-3)を合成した。

合成例4

まず、エポキシ当量214のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(大日本インキ(株)製商品名;エピクロンN-690)1000部及びソルベントナフサ100部を120℃に加熱し、溶解させた後、p-メトキシフェノール2部及びトリフェニルホスフィン7部を加えて溶解させた。つづいて、この溶液中に空気を送り込みながら温度を95℃に維持し、アクリル酸269部(3.738当量)を加えた。その後、前記温度で6時間反応させて(b)成分である80%アクリル化エポキシ樹脂(B-1)を合成した。

合成例5

まず、エポキシ当量186のフェノールノボラック型エポキシ樹脂(大日本インキ(株)製商品名;エピクロンN-770)1000部及びソルベントナフ

サ100部を120℃に加熱し、溶解させた後、p-メトキシフェノール2部及びトリフェニルホスフィン5部を加えて溶解させた。つづいて、この溶液中に空気を送り込みながら温度を95℃に維持し、アクリル酸194部(2.69当量)を加えた。その後、前記温度で5時間反応させて(b)成分である50%アクリル化エポキシ樹脂(B-2)を合成した。

合成例6

まず、エポキシ当量186のフェノールノボラック型エポキシ樹脂(大日本インキ(株)製商品名:エピクロンN-770)1000部及びソルベントナフサ100部を120℃に加熱し、溶解させた後、p-メトキシフェノール2部及びトリフェニルホスフィン5部を加えて溶解させた。つづいて、この溶液中に空気を送り込みながら温度を95℃に維持し、アクリル酸310部(4.30当量)を加えた。その後、前記温度で5時間反応させて(b)成分である80%アクリル化エポキシ樹脂(B-3)を合成した。

合成例7

まず、エポキシ当量180のビスフェノールF型

前記合成例で合成した(A-1)のエポキシ樹脂60部、(B-1)のエポキシ樹脂60部、ベンジルジメチルケタール6部、ジエチルチオキサントン2部、フタロシアニングリーン1.5部、シリカ粉末2部、タルク20部及びエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル50部を混合し、更にロールで混練してソルダーレジスト主剤とした。つづいて、この主剤にエチルメチルイミダゾール(四国化成工業製商品名:2E4MZ)2.0部をエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル20部で溶解させた溶液を加え、攪拌してソルダーレジストを調製した。

次いで、前記ソルダーレジストをIPC-B-25試験回路基板の全面にスクリーン印刷法にて35μmの厚さに塗布した。つづいて、この塗膜を80℃で30分乾燥してソルダーレジスト膜とした後、ネガマスクを通して高圧水銀ランプによって照度10mW/cm²の紫外線を100秒間選択的に照射して露光を行なった。ひきつづき、1:1:1-トリクロロエタン混合溶剤(旭化成製商品名:エクーナ

エポキシ樹脂(大日本インキ(株)製商品名:エピクロン830)500部とp-メトキシフェノール1部及びトリフェニルホスフィン5部を100℃に加熱して溶解させた。つづいて、この溶液中に空気を送り込みながら温度を95℃に維持し、アクリル酸160部(2.222当量)を加えた。その後、前記温度で5時間反応を行なって80%アクリル化エポキシ樹脂(C-1)を合成した。

合成例8

まず、エポキシ当量250のビスフェノールA型エポキシ樹脂(大日本インキ(株)製商品名:エピクロン860)1000部及びトルエン100部を100℃に加熱し、溶解させた後、p-メトキシフェノール2部及びトリフェニルホスフィン5部を加えて溶解させた。つづいて、この溶液中に空気を送り込みながら温度を95℃に維持し、アクリル酸230部(3.194当量)を加えた。その後、前記温度で5時間反応させて80%アクリル化エポキシ樹脂(C-2)を合成した。

実施例1

IR)で30秒間現像を施した後、150℃で1時間加熱硬化させた。その結果、ネガマスクに忠実な高精度の硬化ソルダーレジストパターンが形成された。

実施例2

(a)成分のエポキシ樹脂として前記合成例で合成した(A-1)を、(b)成分のエポキシ樹脂として前記合成例で合成した(B-2)を用いた以外、実施例1と同様な方法でソルダーレジストの調製、ソルダーレジスト膜の形成、露光、現像、加熱硬化を行なった。その結果、ネガマスクに忠実な高精度の硬化ソルダーレジストパターンが形成された。

実施例3

(a)成分のエポキシ樹脂として前記合成例で合成した(A-2)を、(b)成分のエポキシ樹脂として前記合成例で合成した(B-1)を用いた以外、実施例1と同様な方法でソルダーレジストの調製、ソルダーレジスト膜の形成、露光、現像、加熱硬化を行なった。その結果、ネガマスクに忠

実な高精度の硬化ソルダーレジストパターンが形成された。

実施例 4

(a) 成分のエポキシ樹脂として前記合成例で合成した(A-2)を、(b)成分のエポキシ樹脂として前記合成例で合成した(B-2)を用いた以外、実施例1と同様な方法でソルダーレジストの調製、ソルダーレジスト膜の形成、露光、現像、加熱硬化を行なった。その結果、ネガマスクに忠実な高精度の硬化ソルダーレジストパターンが形成された。

比較例 1

エポキシ樹脂として前記合成例で合成した(B-1)60部及び(C-1)80部を用いた以外、実施例1と同様な方法でソルダーレジストの調製、ソルダーレジスト膜の形成、露光、現像、加熱硬化を行なった。その結果、加熱硬化時に硬化ソルダーレジストパターンの一部に膜れが生じた。

比較例 2

エポキシ樹脂として前記合成例で合成した

ロジン系のものを用いた。

(ハ) 鉛筆硬度試験; J I S K-5400 の試験法に従って、鉛筆硬度試験機を用いて加重1 Kgを加えてソルダーレジストパターンの被膜に傷が付かない最も高い硬度を表示した。

(ニ) 絶縁性試験; ① I P C - S M - 840 method 2.5.23による状態、及び②50℃で相対湿度95%の雰囲気中で7日間保持した後の電気抵抗を測定した。

後掲する第1表から明らかなように本実施例1~4のソルダーレジストを用いて試験基板に形成した硬化ソルダーレジストパターンは、該基板に対する密着性、耐熱性、硬度及び絶縁性に関して極めて優れていることがわかる。

実施例 5

前記合成例で合成した(A-3)のエポキシ樹脂60部、(B-3)のエポキシ樹脂60部、ベンジルジメチルケタール6部、ジエチルチオキサントン2部、ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン2部、フタロシアニングリーン1.5部、シリカ粉

(C-1) 00部及び(C-2) 60部を用いた以外、実施例1と同様な方法でソルダーレジストの調製、ソルダーレジスト膜の形成、露光、現像、加熱硬化を行なった。その結果、加熱硬化時に硬化ソルダーレジストパターンの一部に膜れが生じた。

しかして、本実施例1~4及び比較例1、2のソルダーレジストパターンが形成された印刷配線基板について、ゴバン目テープ剥離、耐熱性、鉛筆硬度及び絶縁性の試験を行なった。その結果を、後掲する第1表に示す。なお、これらの特性は以下に説明する方法により試験、評価を行なった。

(イ) ゴバン目テープ剥離試験; J I S D-0202 の試験法に準じ、試験片にゴバン目状のクロスカットを入れた後、セロハンテープによるピーリングテストを行なった。なお、表中の分母はサンプル数を、分子は試験後に剥離が生じなかった数を夫々示す。

(ロ) 耐熱性試験; 260℃のはんだ槽中に1回20秒間で合計3回フローした後の塗膜の外観上及び接着性の変化を観察した。但し、フラックスは

末3部、タルク60部及びエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル50部を混合し、更にロールで混練してソルダーレジスト主剤とした。つづいて、この主剤にグアニジン系硬化剤(チバガイギー製商品名; ハードナー H T 2844) 1.2部をエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル20部で溶解させた溶液を加え、攪拌してソルダーレジストを調製した。

次いで、前記ソルダーレジストを I P C - B-25 試験回路基板の全面にスクリーン印刷法にて35μmの厚さに塗布した。つづいて、この塗膜を80℃で30分乾燥してソルダーレジスト膜とした後、ネガマスクを通して高圧水銀ランプによって照度100 W/cm²の紫外線を100秒間選択的に照射して露光を行なった。ひきつづき、1,1,1-トリクロロエタン混合溶剤(旭化成製商品名; エターナ I R)で30秒間現像を施した後、140℃で1時間加熱硬化させた。その結果、ネガマスクに忠実な高精度の硬化ソルダーレジストパターンが形成された。

実施例 6

(d) 成分の硬化剤としてチバガイギー製商品名のハードナー H T 2844 の代わりに 2,4-ジアミノ-6 (2'-ウンデシルイミダゾール-1') エチル-S- トリアジン (四国化成工業製商品名; キュアゾール C₁₁ Z-A Z I N E) 3.8 部及びジアミノジフェニルメタン 1.0 部を用いた以外、実施例 5 と同様な方法でソルダーレジストの調製、ソルダーレジスト膜の形成、露光、現像、加熱硬化を行なった。その結果、ネガマスクに忠実な高精度の硬化ソルダーレジストパターンが形成された。

実施例 7

(d) 成分の硬化剤としてグアニジン系硬化剤 (チバガイギー製商品名: ハードナー H T 2844) 0.6 部及びジアミノジフェニルメタン 3.0 部を用いた以外、実施例 5 と同様な方法でソルダーレジストの調製、ソルダーレジスト膜の形成、露光、現像、加熱硬化を行なった。その結果、ネガマスクに忠実な高精度の硬化ソルダーレジストパター

後掲する第 2 表から明らかなように本実施例 5 ~ 7 のソルダーレジストを用いて試験基板に形成した硬化ソルダーレジストパターンは、該基板に対する密着性、はんだ耐熱性、硬度及び絶縁性に優れていると同時に、水溶性フラックスの使用にも十分に耐えることがわかる。

実施例 8

前記合成例で合成した (A-3) のエポキシ樹脂 60 部、(B-3) のエポキシ樹脂 60 部、ベンジルジメチルケタール 6 部、ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン 2 部、フタロシアニングリーン 1.5 部、シリカ粉末 3 部、タルク 60 部、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン (カップリング剤) 1.0 部及びエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 50 部を混合し、更にロールで混練してソルダーレジスト主剤とした。つづいて、この主剤に 2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.7 部をエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル 20 部で溶解させた溶液を加え、攪拌してソルダーレジストを調製した。

ンが形成された。

参照例 1

(d) 成分の硬化剤としてジアミノジフェニルメタン 6 部を用いた以外、実施例 5 と同様な方法でソルダーレジストの調製、ソルダーレジスト膜の形成、露光、現像、加熱硬化を行なってソルダーレジストパターンを形成した。

参照例 2

(d) 成分の硬化剤としてジアミノジフェニルスルホン 6 部を用いた以外、実施例 5 と同様な方法でソルダーレジストの調製、ソルダーレジスト膜の形成、露光、現像、加熱硬化を行なってソルダーレジストパターンを形成した。

しかして、本実施例 5 ~ 7 及び参照例 1、2 のソルダーレジストパターンが形成された印刷配線基板について、実施例 1 と同様にゴバン目テープ剥離、耐熱性、鉛筆硬度及び絶縁性の試験を行なった。その結果を、後掲する第 2 表に示す。なお、耐熱性試験においてはフラックスとしてロジン系のものと、水溶性のものとを使用して評価した。

次いで、前記ソルダーレジストを I P C - B - 25 試験回路基板の全面にスクリーン印刷法にて 20 μm の厚さに塗布した。つづいて、この塗膜を 80℃ で 30 分乾燥してソルダーレジスト膜とした後、ネガマスクを通して高圧水銀ランプによって約 500 mJ/cm² の紫外線を照射して露光を行なった。ひきつづき、1,1,1-トリクロロエタン混合溶剤 (旭化成製商品名: エターナ 1 R) で約 30 秒間現像を施した後、140℃ で 1 時間加熱硬化させた。その結果、ネガマスクに忠実な高精度の硬化ソルダーレジストパターンが形成された。

実施例 9

γ-アミノプロピルトリエトキシシランの代わりに γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン 1.0 部を用いた以外、実施例 8 と同様な方法でソルダーレジストの調製、ソルダーレジスト膜の形成、露光、現像、加熱硬化を行なった。その結果、ネガマスクに忠実な高精度の硬化ソルダーレジストパターンが形成された。

実施例 10

γ-アミノプロピルトリエトキシシランの代わりにビス(トリエタノールアミン)ジブチルチタネート1.0部を用いた以外、実施例8と同様な方法でソルダーレジストの調製、ソルダーレジスト膜の形成、露光、現像、加熱硬化を行なった。その結果、ネガマスクに忠実な高精度の硬化ソルダーレジストパターンが形成された。

実施例11

γ-アミノプロピルトリエトキシシランの代わりにγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1.0部を用いた以外、実施例8と同様な方法でソルダーレジストの調製、ソルダーレジスト膜の形成、露光、現像、加熱硬化を行なった。その結果、ネガマスクに忠実な高精度の硬化ソルダーレジストパターンが形成された。

参照例3

カップリング剤としてのγ-アミノプロピルトリエトキシシランを配合しない以外、実施例8と同様な方法でソルダーレジストの調製、ソルダーレジスト膜の形成、露光、現像、加熱硬化を行な

ってソルダーレジストパターンを形成した。

しかして、本実施例8~11及び参照例3のソルダーレジストパターンが形成された印刷配線基板について、実施例1と同様にゴバン目テープ剥離、耐熱性及び鉛筆硬度の試験を行なった。その結果を、後掲する第3表に示す。なお、耐熱性試験においてはフラックスとしてロジン系のものと、水溶性のものを使用して評価した。

後掲する第3表から明らかなように本実施例8~11(特に実施例8~10)のソルダーレジストを用いて試験基板に形成した硬化ソルダーレジストパターンは、該基板に対する密着性、はんだ耐熱性及び硬度に優れていると同時に、水溶性フラックスの使用にも白化変色することなく十分に耐えることがわかる。

[発明の効果]

以上詳述した如く、本発明のソルダーレジスト組成物は基板上の塗膜への露光時の光照射及び現像後の加熱により容易に硬化され、この硬化膜は基板に対して密着性、硬度、はんだ耐熱性及び

絶縁性に優れた特性を有し、しかも画像形成時において優れた現像性を有するために高精度のソルダーレジストパターンの形成が可能となる。また、硬化剤としてグアニジン系化合物又はジアミノトリアジン骨格をもつイミダゾール化合物を少なくとも含有するものを使用することによって、水溶性フラックスの使用にも充分耐え、良好な密着性を維持できる。更に、シランカップリング剤又はチタネート系カップリング剤を配合することによって、印刷後のレベリング性を向上できると共に、水溶性フラックスの使用にも充分耐え、良好な密着性を維持できる。従って、印刷配線基板の保護膜形成に有効に利用できる等顕著な効果を奏する。

第 2 表

| 部分 | 実施例 | 参 照 例 | | | | |
|---------------------------------------|-----|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | | 5 | 6 | 7 | 1 | 2 |
| 部分アクリル化 | A-3 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| エポキシ樹脂 | B-3 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| ベンジルジメチルケタール | | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| ジエチルチオキサントン | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| ハードナーHT 2844 [*] | | 1.2 | — | 0.5 | — | — |
| キューゾール | | — | 3.8 | — | — | — |
| C ₁₁ Z-AZINE ^{**} | | — | 1.0 | 3.0 | 6.0 | — |
| ジアミノジフェニルメタン | | — | — | — | — | 8.0 |
| ジアミノジフェニルスルホン | | — | — | — | — | — |
| フタロニンジーン | | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| シリカ粉末 | | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| タルク | | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| エチレングリコールモノローブチルエーテル | | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| イ) ゴバン目テープ耐熱試験 | | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 |
| ロ) はんだ耐熱性試験 | | | | | | |
| 1) ロジン系フラックスの場合 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 11) 水性性フラックスの場合 | | ○ | ○ | ○ | × | × |
| ハ) 鉛筆硬度 | | 5 H | 5 H | 5 H | 5 H | 5 H |
| ニ) 絶縁性 | ① | 7.5 × 10 ¹⁴ | 6.9 × 10 ¹⁴ | 7.0 × 10 ¹⁴ | 8.5 × 10 ¹⁴ | 7.0 × 10 ¹⁴ |
| | ② | 6.0 × 10 ¹² | 8.6 × 10 ¹² | 7.2 × 10 ¹² | 8.1 × 10 ¹¹ | 9.7 × 10 ¹¹ |

* ハードナーHT 2844 は チバガイダ-社の商品名

** キュアゾ-IV C₁₁Z-AZINE は 四国化成工業社の商品名

第 1 表

| 部分 | 実施例 | 比較例 | | | | |
|----------------------|-----|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 2 |
| A-1 | | 60 | 60 | — | — | — |
| A-2 | | — | — | 60 | 60 | — |
| B-1 | | 60 | — | 60 | — | 60 |
| B-2 | | — | 60 | — | 60 | — |
| C-1 | | — | — | — | — | 60 60 |
| C-2 | | — | — | — | — | — 60 |
| ベンジルジメチルケタール | | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 6 |
| ジエチルチオキサントン | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 2 |
| エチルメチルイミダゾール | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 2 |
| フタロニンジーン | | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 1.5 |
| シリカ粉末 | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 2 |
| タルク | | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 20 |
| エチレングリコールモノローブチルエーテル | | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 70 |
| イ) ゴバン目テープ耐熱試験 | | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 |
| ロ) 耐熱性試験 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| ハ) 鉛筆硬度 | | 5 H | 5 H | 5 H | 5 H | 5 H |
| ニ) 絶縁性 | ① | 4.5 × 10 ¹⁴ | 2.7 × 10 ¹⁴ | 7.3 × 10 ¹⁴ | 6.5 × 10 ¹⁴ | 4.7 × 10 ¹¹ |
| | ② | 8.3 × 10 ¹³ | 5.2 × 10 ¹¹ | 6.0 × 10 ¹¹ | 4.7 × 10 ¹¹ | 4.7 × 10 ¹¹ |

第 3 表

| | | 実 施 例 | | | | | 参 照 例 |
|-------------------------------------|-----|---------|---------|---------|---------|----|---------|
| | | 8 | 9 | 10 | 11 | | |
| 部分アクリル化 エポキシ樹脂 | A-3 | 60 | 60 | 60 | 60 | | 3 |
| | B-3 | 60 | 60 | 60 | 60 | | 60 |
| ベンジルジメチルケタール | | 6 | 6 | 6 | 6 | | 6 |
| ビス (ジエチルアミノ) ペンゾフェノン | | 2 | 2 | 2 | 2 | | 2 |
| 2-エチルメチル イミダゾール | | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | | 0.7 |
| フタロシアニングリーン | | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | | 1.5 |
| シリカ粉末 | | 3 | 3 | 3 | 3 | | 3 |
| タルク | | 60 | 60 | 60 | 60 | | 60 |
| γ-アミノプロピル トリエトキシシラン | | 1 | - | - | - | | - |
| γ-メルカプトプロピル トリメトキシシラン | | - | 1 | - | - | | - |
| ビス (トリエタノールアミン) ジブチルチタネート | | - | - | 1 | - | | - |
| γ-グリシドキシプロピル トリメトキシシラン | | - | - | - | 1 | | - |
| エチレンジグリコール モノ- <i>n</i> -ブチルエーテル | | 70 | 70 | 70 | 70 | | 70 |
| イ) ゴバンテープ 剥離試験 | | 100/100 | 100/100 | 100/100 | 100/100 | | 100/100 |
| ロ) 耐熱性試験 | | | | | | | |
| I) ロジウムフラックス使用 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| II) 水溶性フラックス使用 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| ハ) 鉛筆硬度 | | 5H | 5H | 5H | 5H | 5H | 5H |

第 1 頁の続き

⑥ Int. Cl. ⁵C 08 G 59/32
H 05 K 3/28

識別記号

NHW
G

庁内整理番号

8416-4 J
6736-5 E

⑦ 発 明 者 和 田 裕 助

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝総合
研究所内

⑦ 発 明 者 宮 村 雅 隆

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝総合
研究所内